

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

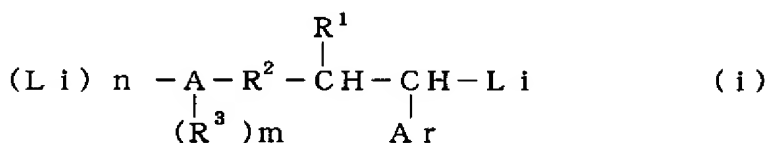
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082946 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/48, 8/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002887
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 23 日 (23.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-056341 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 浩太郎 (SATO, Kotaro) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 加藤 利典 (KATO, Toshinori) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 辻 良子 (TSUJI, Yoshiko); 〒1010047 東京都千代田区内神田 1 丁目 1 2 番 1 2 号 美土代ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMER WITH FUNCTIONAL END

(54) 発明の名称: 末端官能化ポリマーの製造方法



R¹ represents C₁₋₁₀ alkyl; R² represents C₁₋₁₀ alkylene; R³ represents C₁₋₁₀ alkyl or a protective group for the functional group -A-H (A is the heteroatom); and when the heteroatom A is oxygen or sulfur, then m and n each is 0 or 1, provided that the sum of m and n is 1, and when the heteroatom A is nitrogen or phosphorus, then m and n each is 0, 1, or 2, provided that the sum of m and n is 2], which has not hitherto been used in anionic polymerization, is used as an anionic polymerization initiator to easily and smoothly produce a polymer having a functional group at an end.

(57) Abstract: An organolithium compound represented by the following general formula (i): (i) [wherein A represents a heteroatom selected among oxygen, nitrogen, sulfur, and phosphorus; Ar represents optionally substituted aryl;

[続葉有]

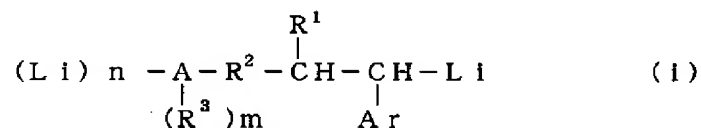


WO 2005/082946 A1



(57) 要約:

従来アニオン重合で用いられなかった下記的一般式(i) ;



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および磷原子から選ばれるヘテロ原子、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^1 は炭素数1〜10のアルキル基、 R^2 は炭素数1〜10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1〜10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基を示し、ヘテロ原子Aが酸素原子又は硫黄原子のときにm及びnはそれぞれ0又は1で且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子又は磷原子のときにm及びnはそれぞれ0、1又は2で且つmとnの合計が2である。]

で表される有機リチウム化合物をアニオン重合開始剤として用いて、末端に官能性基を有するポリマーを簡単に且つ円滑に製造する。

明 細 書

末端官能化ポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、末端官能化ポリマーおよびその製造方法、並びに該末端官能化ポリマーの製造に用いられる官能性アニオン重合開始剤およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、アニオン重合において従来用いられていなかった特定の有機リチウム化合物をアニオン重合開始剤として用いて末端に官能性基を有するポリマーを簡単に且つ円滑に製造する方法およびそれに用いる官能性アニオン重合開始剤に関する。

該官能性アニオン重合開始剤を用いてアニオン重合する本発明の方法によって製造される末端官能化ポリマーは、粘・接着剤、シーラント、コーティング剤、フィルム、タイヤ、熱可塑性部品、熱硬化性部品などの広範な用途に有効に使用することができる。

背景技術

[0002] 末端官能化ポリマーは、従来から広範な用途に使用されているが、官能性末端基の数や分子量分布が制御されていないと、十分な官能基の効果や物性が得られない。また、製造方法として、ラジカル重合法を採用すると、得られるポリマーは分子量分布が広く、極端に分子量の低いポリマーが含まれたり、末端に官能基の導入されていないポリマーが含まれたりすることが多く、ポリマーの品質が一定になりにくい。それに対して、アニオン重合法、特にリビングアニオン重合法を用いると、反応制御が可能のため、分子量分布が狭く、構造の明確なポリマーを得易い。

[0003] リビングアニオン重合において、リビングアニオン成長末端を官能性キャッピング剤と反応させてポリマー末端に官能基を導入する方法が知られている（特許文献1〜3等を参照）。しかしながら、特許文献1〜3の方法は、いずれも重合開始剤を用いてリビングアニオン重合を行った後にその成長末端を官能性キャッピング剤と反応させてポリマー末端に官能基を導入する方法であって、リビングアニオン重合によりポリマー末端に官能基を直接導入できず、重合後に官能性キャッピング剤と反応させる工程

が不可欠であるため、工程が複雑である。また、特許文献1〜3の方法において、例えば有機リチウムのような2つ以上の成長開始点を持つ化合物を重合開始剤として用いた場合にも、リビングアニオン重合を行った後に官能性キャッピング剤と反応させる必要があるが、その際に一方の成長末端が停止反応を起こすと片方の末端のみしか官能性基を導入できず、また種類の異なる2つ以上の官能性末端基を組み合わせる1つのポリマーに導入するのが困難であるという欠点がある。

[0004] ポリマー末端に官能基を導入する別の方法として、官能基を有する特定の有機リチウム系重合開始剤を用いてリビングアニオン重合を行う方法が知られている(特許文献4〜6等を参照)。特許文献4〜6の方法による場合は、重合反応の開始末端に必ず1つの官能基を導入することができ、またカップリング剤や官能性キャッピング剤を併用するとテレケリックポリマーが得られる。特に、官能性キャッピング剤を併用した場合は、2つの末端に互いに異なった官能基を有するヘテロテレケリックポリマーを製造することができる。しかし、特許文献4〜6の方法による場合は、リビングアニオン重合に使用する重合開始剤の調製操作が複雑で、しかも重合開始剤の調製時に爆発などの危険があつて取扱性に劣るアルカリ金属を直接使用しなければならない。その上、重合開始剤の調製時にハロゲン化金属などの副生物を生ずるため、生成した重合開始剤をそのままリビングアニオン重合に直接使用することができず、濾過やその他の方法で精製してから使用するという問題がある。

[0005] 更に別の方法として、官能基を持たない有機リチウム化合物とシロキシ基で封鎖された官能基を有するスチレン誘導体を反応させて芳香族環に官能基が結合した有機リチウム重合開始剤を調製し、その有機リチウム重合開始剤を用いてアニオン重合を行って官能基を有するポリマーを製造する方法が知られている(特許文献7および8を参照)。しかしながら、特許文献7または8の方法による場合は、重合開始剤の調製に用いるスチレン誘導体に重合性があるために、2つ以上の官能基が重合開始剤に導入されるという問題が生じ易く、また得られた重合開始剤を用いてアニオン重合した際に生成したポリマー中に官能基を持たないポリマーが多く副生するなどの問題がある。

[0006] また、有機リチウム化合物と芳香環に官能基が結合した1, 1-ジフェニルエチレン

誘導体を反応させて調製した官能基含有有機リチウム重合開始剤を用いてアニオン重合を行って官能基を有するポリマーを製造する方法が知られている(特許文献9、非特許文献1を参照)。特許文献9または非特許文献1の方法による場合は、開始末端に効果的に官能基を導入したポリマーを製造できるが、官能基を有する1, 1-ジフェニルエチレン誘導体は調製操作が複雑で、しかも高価であり、官能基を有するポリマーを簡単に且つ低コストで製造することができない。

[0007] 特許文献1: 米国特許第4, 417, 029号明細書

特許文献2: 米国特許第4, 518, 753号明細書

特許文献3: 米国特許第4, 753, 991号明細書

特許文献4: 特表平5-504164号公報

特許文献5: 特表平9-505351号公報

特許文献6: 特開平7-268012号公報

特許文献7: 特開平6-336505号公報

特許文献8: 米国特許5, 336, 726号明細書

特許文献9: 特開平2-58505号公報

非特許文献1: "Makromol. Chem.", Macromol. Symp. (1992年), 63巻, 259-269頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、重合開始剤を用いてアニオン重合を行った後にその成長末端を官能性キャッピング剤と更に反応させてポリマー末端に官能基を導入するというような多段の反応工程を行わなくても、アニオン重合によって末端に官能基を有するポリマーを簡単に且つ円滑に直接得ることのできる方法を提供することである。

そして、本発明の目的は、従来用いられていなかった特定の官能性アニオン重合開始剤を用いて、簡単な工程で且つ経済的に末端官能化ポリマーを製造する方法を提供することである。

さらに、本発明の目的は、爆発などの危険があつて取扱性に劣るアルカリ金属を使用せずに、安定な有機リチウム化合物を用いて、従来よりも簡単に且つ低コストで官

能基を有する有機リチウム系重合開始剤を調製し、生成した有機リチウム系重合開始剤を反応混合物から単離したり精製したりしなくても、反応混合物の形態でそのままアニオン重合に使用して、末端官能化ポリマーを簡単に且つ経済的に製造することができる方法を提供することである。

また、本発明の目的は、末端官能化ポリマーの製造に有用な特定の官能性アニオン重合開始剤の提供、および該官能性アニオン重合開始剤を容易に製造することのできる方法を提供することである。

[0009] また、本発明の目的は、官能基を有する重合開始剤の調製に際して、2つ以上の官能基が重合開始剤に導入されるという問題が生じず、更には官能基を有する重合開始剤を用いてアニオン重合した際に生成したポリマー中に官能基を持たないポリマーが多く副生するという問題などを生ずることなく、末端官能化ポリマーを簡単に且つ効率よく製造し得る方法を提供することである。

そして、本発明の目的は、上記した方法により製造される、広範囲な用途に有効に用いることのできる末端官能化ポリマーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、有機リチウム化合物を、アルキレン基を介して ω 位に官能基が結合した特定の β 置換スチレン誘導体と反応させると、官能性アニオン重合開始剤が簡単に且つ効率良く調製できること、そしてその官能性アニオン重合開始剤を用いてアニオン重合を行うと、アニオン重合後にポリマーの成長末端を官能性キャッピング剤と反応させてポリマー末端を官能化するという多段工程を経なくても、末端官能化ポリマーをアニオン重合によって直接製造できることを見出した。

さらに、本発明者らは、前記で調製した官能性アニオン重合開始剤は単離して使用することもできるが、該重合開始剤を反応混合物から単離や精製してからアニオン重合に使用することは必ずしも必要ではなく、該重合開始剤を含有する反応混合物の形態のままでアニオン重合に直接使用することができ、その場合にも目的とする末端官能化ポリマーを円滑に且つ高収率で製造できることを見出した。

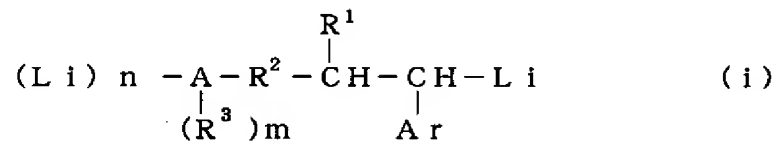
[0011] そして、本発明者らは、上記特定の官能性アニオン重合開始剤を用いて製造した

末端官能化ポリマーの成長末端を特定の官能性キャッピング剤と反応させるか、または多官能性カップリング剤と反応させると、末端官能化ポリマーの末端官能基をより多様な官能性基に変性でき、末端官能化ポリマーの用途や性能などを一層多様化できることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、

(1) アニオン重合可能なモノマーを、下記の一般式(i)；

[0013] [化1]



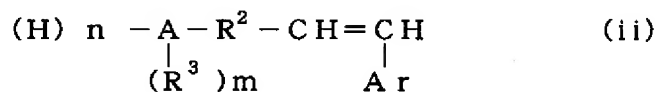
[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R¹は炭素数1〜10のアルキル基、R²は炭素数1〜10のアルキレン基、R³は炭素数1〜10のアルキル基または官能基—A—H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される有機リチウム化合物を重合開始剤として用いてアニオン重合することを特徴とする、末端官能化ポリマーの製造方法である。

そして、本発明は、

(2) 下記の一般式(ii)；

[0014] [化2]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子

であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子またはリン原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体と、下記の一般式(iii)；



(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、上記の一般式(ii)で表される β 置換スチレン誘導体1モル当りにつき、上記の一般式(iii)で表される有機リチウム化合物を、nモルを超える量[但しnは上記の一般式(ii)におけるnと同じ数を示す]で反応させた後、得られた反応混合物の存在下に、アニオン重合可能なモノマーをアニオン重合することの特徴とする、末端官能化ポリマーの製造方法である。

[0015] さらに、本発明は、

(3) 上記の一般式(ii)で表される β 置換スチレン誘導体1モル当りにつき、上記の一般式(iii)で表される有機リチウム化合物を、nモルを超え(n+1)モル以下の量[但しnは上記の一般式(ii)におけるnと同じ数を示す]で反応させた後、得られた反応混合物の存在下に、アニオン重合可能なモノマーをアニオン重合する前記(2)の製造方法；

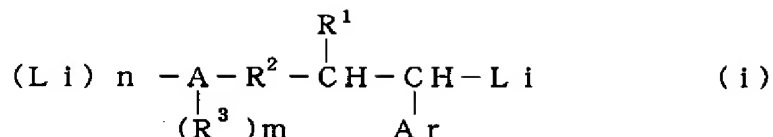
(4) 生成した末端官能化ポリマーの成長末端をアルキレンオキシド化合物、カルボニル化合物、イミン化合物、メルカプト化合物およびエピクロルヒドリンから選ばれる少なくとも1種の官能性キャッピング剤と反応させる工程を更に含む前記(1)～(3)のいずれかの製造方法；および、

(5) 生成した末端官能化ポリマーに多官能性カップリング剤を反応させる工程を更に含む前記(1)～(3)のいずれかの製造方法；
である。

また、本発明は、

(6) 下記の一般式(i);

[0016] [化3]



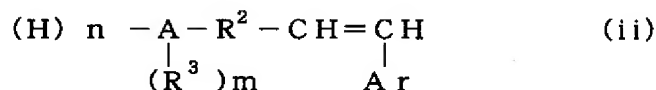
[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R¹は炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される官能性アニオン重合開始剤である。

そして、本発明は、

(7) 下記の一般式(ii);

[0017] [化4]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体1モルに対して、下記の一般式 (iii) ;

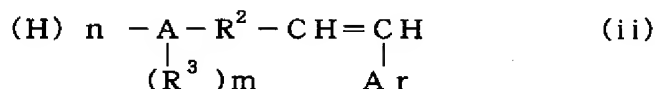


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、 n モルを超える量[但し n は上記の一般式(ii)における n と同じ数を示す]で反応させることを特徴とする官能性アニオン重合開始剤の製造方法;および、

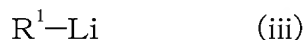
(8) 下記の一般式(ii) ;

[0018] [化5]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときに m および n はそれぞれ0または1であって且つ m と n の合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときに m および n はそれぞれ0、1または2であって且つ m と n の合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体1モルに対して、下記の一般式 (iii) ;



(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、 n モルを超え $(n+1)$ モル以下の量[但し n は上記の一般式(ii)における n と同じ数を示す]で反応させることを特徴とする官能性アニオン重合開始剤の製造方法;
である。

[0019] そして、本発明は、

(9) 前記(1)～(5)のいずれかの製造方法により得られる末端官能化ポリマーであ

る。

発明の効果

[0020] 本発明の方法による場合は、重合開始剤を用いてアニオン重合を行った後にその成長末端を官能性キャッピング剤と更に反応させてポリマー末端に官能基を導入するという多段の反応工程を経ることなく、上記の一般式(i)で表される有機リチウム化合物を用いて、または上記の一般式(ii)で表される β 置換スチレン誘導体と一般式(iii)で表される有機リチウム化合物とを反応させて得られる反応混合物を用いて、末端官能化ポリマーをアニオン重合工程で、簡単に且つ効率よく、直接製造することができる。

本発明による場合は、爆発などの危険があつて取扱性に劣るアルカリ金属を使用せずに、安定な有機リチウム化合物を用いて、従来よりも簡単に且つ低コストで官能基を有する有機リチウム系重合開始剤を調製し、それにより生成した有機リチウム系重合開始剤を反応混合物から単離して、または単離したり精製せずに反応混合物の形態でそのまま用いて、末端官能化ポリマーを簡単に且つ経済的に製造することができる。

さらに、本発明の方法による場合は、アニオン重合した際にポリマー中に官能基を持たないポリマーが多く副生するという問題などを生ずることなく、末端官能化ポリマーを簡単に且つ効率よく製造することができる。

[0021] 本発明の官能性アニオン重合開始剤は、一般式(ii)で表される β 置換スチレン誘導体と一般式(iii)で表される有機リチウム化合物とを反応させることにより簡単に製造することができ、しかも末端官能化ポリマーの製造に有効に使用することができる。

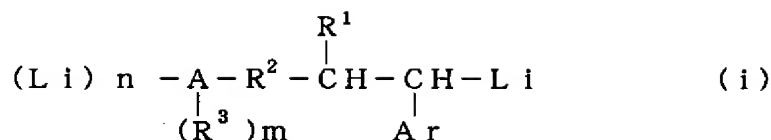
そして、本発明の方法により得られる末端官能化ポリマーは、例えば、接着剤、シーラント、コーティング剤、フィルムやその他の成形品、他のポリマーの耐衝撃性や柔軟性などを改善するための改質剤などの広範な用途に有効に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、アニオン重合可能なモノマーを、下記の一般式(i)；

[0023] [化6]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R¹は炭素数1〜10のアルキル基、R²は炭素数1〜10のアルキレン基、R³は炭素数1〜10のアルキル基または官能基—A—H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される有機リチウム化合物[以下「有機リチウム化合物(i)」という]からなる重合開始剤を用いてアニオン重合することによって末端官能化ポリマーを直接製造する方法を包含する。

[0024] 有機リチウム化合物(i)において、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子のいずれであってもよく、そのうちでもAは酸素原子または窒素原子であることが、製造の容易性、重合開始能、得られるポリマーの反応性などの点から好ましい。

また、Arは置換基を有していてもよいアリール基であり、具体例としては、フェニル基、アルキル基、ハロゲン、アルコキシル基などの置換基を1個または2個以上有するフェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、そのうちでもフェニル基またはアルキル基で置換されたフェニル基、特に置換されていないフェニル基であることが、目的とする末端官能化ポリマーを円滑に製造し得る点、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性などの点から好ましい。

[0025] 有機リチウム化合物(i)において、R¹は炭素数1〜10の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチ

ル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などを挙げることができる。そのうちでも、入手容易性、経済性、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性、末端官能化ポリマーの製造の容易性などの点から、 R^1 は炭素数1〜5の直鎖状または分岐状のアルキル基であることが好ましく、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、メチル基、エチル基であることがより好ましい。

[0026] 有機リチウム化合物(i)において、 R^2 は炭素数1〜10の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、具体例としては、メチレン基、エチレン基、直鎖状または分岐状のプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基などを挙げることができる。そのうちでも、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性、末端官能化ポリマーの製造の容易性などの点から、 R^2 は、炭素数1〜4の直鎖状アルキレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることがより好ましい。

[0027] 有機リチウム化合物(i)において、 R^3 は炭素数1〜10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基である。 R^3 が炭素数1〜10のアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などを挙げることができる。また、 R^3 が官能基-A-Hの保護基である場合の具体例としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基などのアルキルシリル基；ベンジル基などを挙げることができる。 R^3 が炭素数1〜10のアルキル基のうち、tert-ブチル基、イソプロピル基、イソアミル基などの場合は、これらは官能基-A-Hの保護基としても機能する。特に、 R^3 がトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基またはtert-ブチル基である場合は、保護基として良好に機能する。

そのうちでも、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性、有機リチウム化合物(i)を製造するための原料化合物の入手容易性、末端官能化ポリマーの製造の容易性などの点から、 R^3 は炭素数1〜5の直鎖状または分岐状のアルキル基であるか或いはトリ

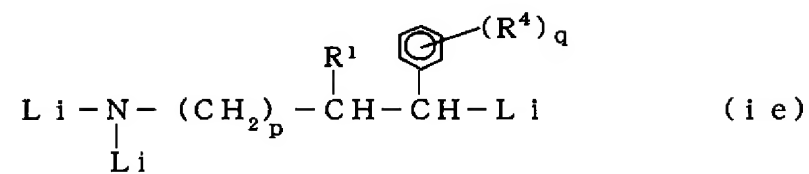
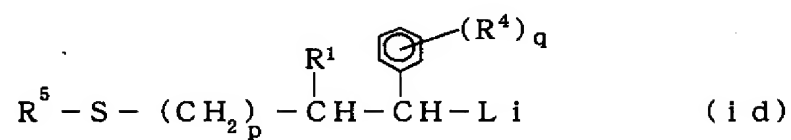
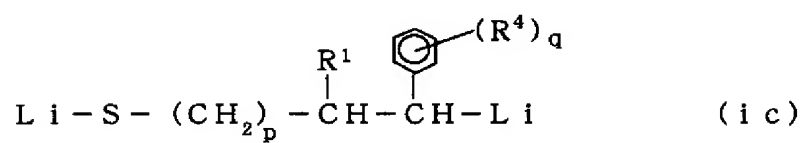
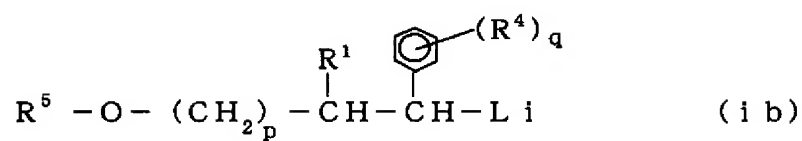
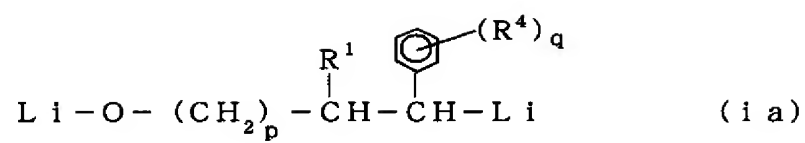
メチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基またはベンジル基であることが好ましく、tert-ブチル基、トリメチルシリル基またはtert-ブチルジメチルシリル基であることがより好ましい。

[0028] 有機リチウム化合物(i)において、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子である場合は、mおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1である。ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子である場合は、mが0で、nが1であることが、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性、有機リチウム化合物(i)を製造するための原料化合物[特に上記の一般式(ii)で表される β 置換スチレン誘導体]の入手容易性などの点から好ましい。

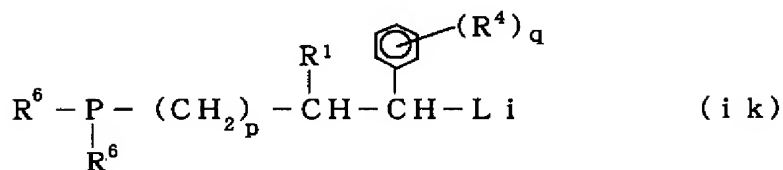
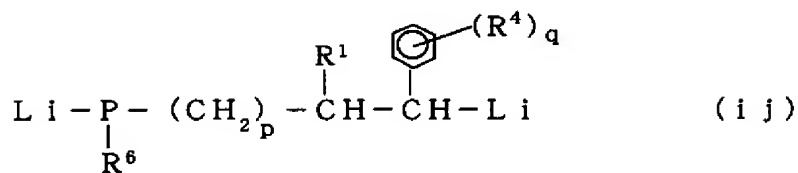
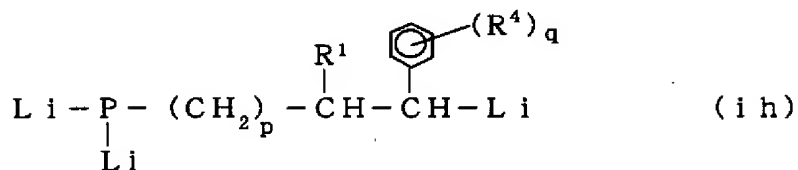
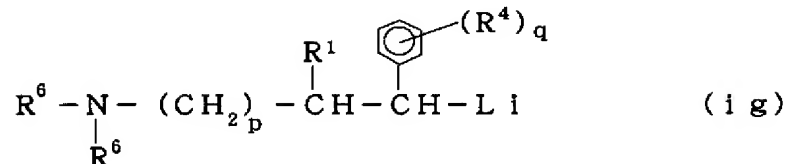
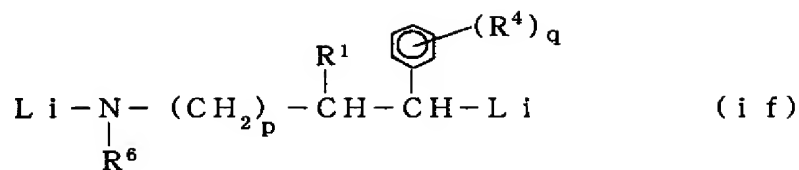
有機リチウム化合物(i)において、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子である場合は、mおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子である場合は、ポリマーの末端に導入しようとする官能基の種類に応じて、mが0でnが2、mが1でnが1、mが2でnが0のいずれであってもよい。

[0029] 限定されるものではないが、本発明で使用し得る有機リチウム化合物(i)の具体例としては、以下の(ia)〜(ik)に示すものなどを挙げることができる。

[0030] [化7]



[0031] [化8]



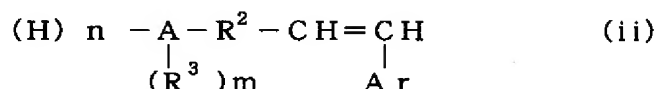
(上記式中、 R^1 および R^4 は炭素数1〜4の直鎖状または分岐状アルキル基、 R^5 および R^6 は炭素数1〜4の直鎖状または分岐状アルキル基或いはアルキルシリル基、 p は1〜5の整数、 q は0〜3の整数であることが好ましい。)

[0032] 本発明では、有機リチウム化合物(i)として、上記の一般式(i)において、ヘテロ原子Aが酸素原子または窒素原子である有機リチウム化合物が、有機リチウム化合物(i)の製造の容易性、重合開始能、得られるポリマーの反応性などの点から好ましく用いられ、したがって上記の式(ia)、(ib)、(ie)、(if)または(ig)で表される有機リチウム化合物が好ましく用いられる。そのうちでも、本発明では、有機リチウム化合物(i)として、上記の式(ia)において、 R^1 がブチル基またはsec-ブチル基、 q が0、 p が1〜4

の整数である有機リチウム化合物、上記の式(ie)、(if)または(ig)で R^1 がブチル基またはsec-ブチル基、 R^6 が炭素数1-4のアルキル基、 q が0、 p が1-4の整数である有機リチウム化合物が好ましく用いられる。

[0033] 有機リチウム化合物(i)の製法は特に制限されないが、下記の一般式(ii)；

[0034] [化9]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は炭素数1-10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1-10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときに m および n はそれぞれ0または1であって且つ m と n の合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときに m および n はそれぞれ0、1または2であって且つ m と n の合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体[以下「 β 置換スチレン誘導体(ii)」という]と、下記一般式(iii)；



(式中、 R^1 は炭素数1-10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物[以下「有機リチウム化合物(iii)」という]を、 β 置換スチレン誘導体(ii)1モル当りにつき、有機リチウム化合物(iii)を、 n モルを超える量[n は上記の一般式(ii)における n と同じ数を示す]で反応させることにより円滑に製造することができる。

[0035] β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との上記反応で生成した有機リチウム化合物(i)は反応混合物から単離または単離・精製して末端官能化ポリマーを製造するためのアニオン重合開始剤として用いてもよいし、または反応混合物から単離または単離・精製せずに有機リチウム化合物(i)を含有する反応混合物をアニオ

ン重合にそのまま用いて末端官能化ポリマーを製造してもよい。

β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応により得られた反応混合物はそのまま用いてアニオン重合を行っても、重合阻害などが生じず、目的とする末端官能化ポリマーを高収率で円滑に製造することができる。

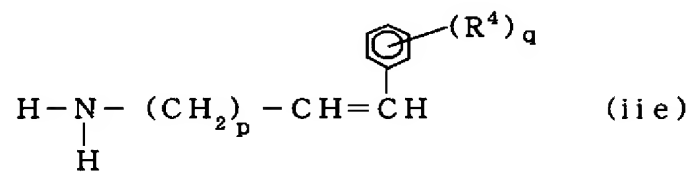
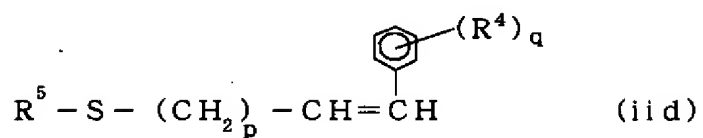
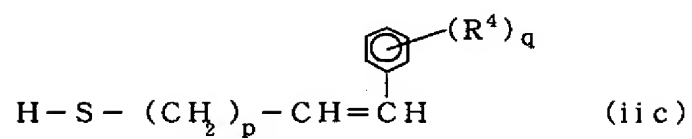
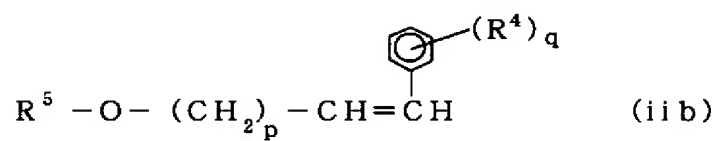
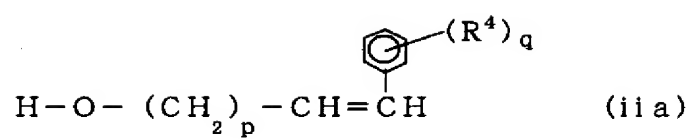
[0036] したがって、本発明は、単離または単離・精製した有機リチウム化合物 (i) を重合開始剤として使用してアニオン重合を行って末端官能化ポリマーを製造する方法と共に、 β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応により得られた反応混合物をそのまま用いてアニオン重合を行って末端官能化ポリマーを製造する方法の両方を包含する。

β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) の反応により生成した有機リチウム化合物 (i) を含有する反応混合物をそのまま用いてアニオン重合を行う後者の方法による場合は、反応混合物から有機リチウム化合物 (i) を単離する工程および精製する工程が不要になり、末端官能化ポリマーをより簡単に製造することができる。

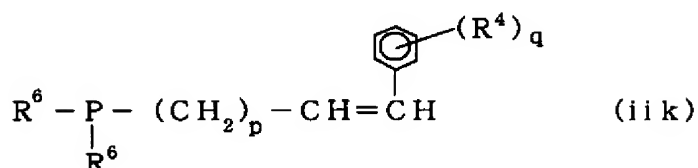
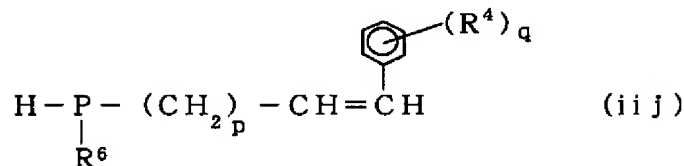
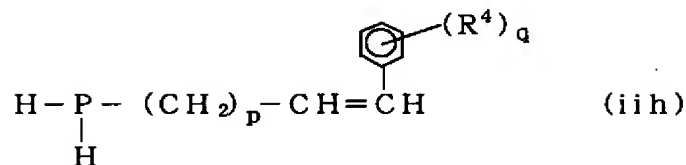
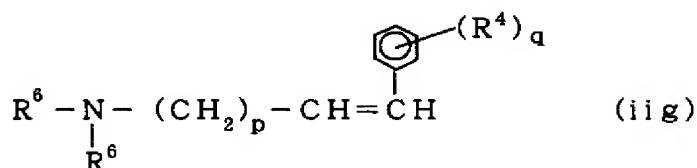
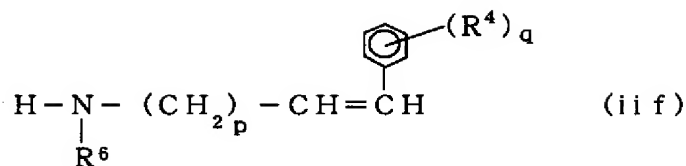
[0037] 上記の一般式 (ii) で表される β 置換スチレン誘導体 (ii) において、ヘテロ原子 A、Ar、 R^2 および R^3 の種類 (内容)、具体例、好ましい例、m および n の好ましい数などは、有機リチウム化合物 (i) におけるヘテロ原子 A、Ar、 R^2 、 R^3 、m および n について上記で説明したのと同じである。

限定されるものではないが、 β 置換スチレン誘導体 (ii) の具体例としては、以下の (iia) ー (iik) に示すものなどを挙げることができる。

[0038] [化10]



[0039] [化11]



(上記式中、 R^4 は炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルキル基、 R^5 および R^6 は炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルキル基或いはアルキルシリル基、 p は1～5の整数、 q は0～3の整数であることが好ましい。)

[0040] 本発明では、 β 置換スチレン誘導体(ii)として、上記の一般式(ii)において、ヘテロ原子Aが酸素原子または窒素原子である有機リチウム化合物が、 β 置換スチレン誘導体(ii)の製造または入手の容易性、有機リチウム化合物(iii)との反応性、得られる有機リチウム化合物(i)の重合開始能、得られるポリマーの反応性などの点から好ましく用いられ、したがって上記の式(ii a)、(ii b)、(ii e)、(ii f)または(ii g)で表される β 置換スチレン誘導体(ii)が好ましく用いられる。そのうちでも、本発明では、 β 置換ス

チレン誘導体(ii)として、上記の式(ia)において、 R^1 がn-ブチル基またはs-ブチル基、qが0、pが1-4の整数である有機リチウム化合物、上記の式(ie)、(if)または(ig)で R^1 がn-ブチル基またはs-ブチル基、 R^6 が炭素数1-4のアルキル基、qが0、pが1-4の整数である有機リチウム化合物が好ましく用いられる。

[0041] 上記の一般式(ii)においてヘテロ原子Aが酸素原子である β 置換スチレン誘導体(ii)の好ましい具体例としては、ケイ皮アルコール(3-フェニル-2-プロペン-1-オール)、4-フェニル-3-ブテン-1-オール、5-フェニル-4-ペンテン-1-オール、6-フェニル-5-ヘキセン-1-オール、7-フェニル-6-ヘプテン-1-オール、4-フェニル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-4-フェニル-3-ブテン-1-オール、5-フェニル-4-ペンテン-2-オールなどを挙げることができる。

[0042] 上記の一般式(ii)においてヘテロ原子Aが窒素原子である β 置換スチレン誘導体(ii)の好ましい具体例としては、ケイ皮アミン(3-フェニル-2-プロペニルアミン)、4-フェニル-3-ブテニルアミン、5-フェニル-4-ペンテニルアミン、6-フェニル-5-ヘキセニルアミン、7-フェニル-6-ヘプテニルアミン、1-メチル-3-フェニル-2-プロペニルアミン、2-メチル-4-フェニル-3-ブテニルアミンなどの1級アミン;N-メチルケイ皮アミン[N-メチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N-エチルケイ皮アミン[N-エチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N-プロピルケイ皮アミン[N-プロピル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N-ブチルケイ皮アミン[N-ブチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N-メチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N-エチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N-プロピル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N-ブチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミンなどの2級アミン;N, N-ジメチルケイ皮アミン[N, N-ジメチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N, N-ジエチルケイ皮アミン[N, N-ジエチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N, N-ジプロピルケイ皮アミン[N, N-ジプロピル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N, N-ジブチルケイ皮アミン[N, N-ジブチル-(3-フェニル-2-プロペニル)-アミン]、N, N-ジメチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N, N-ジエチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N, N-ジプロピル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミン、N, N-ジブチル-(4-フェニル-3-ブテニル)-アミンな

どの3級アミンを挙げることができる。

- [0043] β 置換スチレン誘導体 (ii) と反応させる有機リチウム化合物 (iii) において、基 R^1 の種類 (内容)、具体例、好ましい例などは、有機リチウム化合物 (i) における R^1 について上記で説明したのと同じである。有機リチウム化合物 (iii) の好ましい具体例としては、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどを挙げることができる、これらの化合物は単独で用いてもよいしまたは2種以上使用してもよい。

そのうちでも、sec-ブチルリチウムが有機リチウム化合物 (i) の製造の容易性の点から好ましく用いられる。

- [0044] β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応は、一般に、 β 置換スチレン誘導体 (ii) 中の活性水素原子 (ヘテロ原子 A に結合した水素原子) と有機リチウム化合物 (iii) との間で最初に生じて活性水素原子部分でリチオ化され、次に β 置換スチレン誘導体 (ii) のエチレン性不飽和結合に1分子の有機リチウム化合物 (iii) が付加反応して、上記の一般式 (i) で表される有機リチウム化合物 (i) が生成する。

β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応により生成する末端に官能基 $[-A(Li)_n(R^3)_m]$ を有する有機リチウム化合物 (i) はアニオン重合時に重合開始剤として働いて、ポリマーの末端に官能基を導入する。

また、 β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (i) との反応により得られる反応混合物中に未反応の有機リチウム化合物 (iii) が残存していると、該反応混合物を用いてアニオン重合したときに、有機リチウム化合物 (i) だけではなく、未反応の有機リチウム化合物 (iii) も重合開始剤として働くために、末端官能化ポリマーと共に、末端に官能基を持たないポリマーが同時に生成する。

- [0045] 上記の点から、 β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) を反応させるに当っては、 β 置換スチレン誘導体 (ii) のエチレン性不飽和結合に1分子の有機リチウム化合物 (iii) が付加反応した上記の一般式 (i) で表される有機リチウム化合物 (i) が確実に生成するようにするために、 β 置換スチレン誘導体 (ii) 1モル当りにつき、有機リチウム化合物 (iii) を n モルを超える量 [n は上記の一般式 (ii) で表される β 置換スチレン誘導体 (ii) においてヘテロ原子 A に結合した活性水素原子 H の数 n と同じ] で反応させる必要がある。

- [0046] また、 β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)の反応により得られる反応混合物をそのまま用いてアニオン重合して、末端に官能基を持たないポリマーを含有しないか又は該ポリマーの含有量の少ない末端官能化ポリマーを製造するには、重合開始剤として用いる前記反応混合物中に未反応の有機リチウム化合物(iii)が残存しないようにするため又は未反応の有機リチウム化合物(iii)の残存量を極力少なくするために、 β 置換スチレン誘導体(ii) 1モル当りにつき、有機リチウム化合物(iii)の使用量を $(n+1)$ モル以下の量[nは前記と同じく、 β 置換スチレン誘導体(ii)におけるヘテロ原子Aに結合した活性水素原子Hの数)にすることが好ましい。
- [0047] したがって、 β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応に当たっては、 β 置換スチレン誘導体(ii) 1モルに対して、有機リチウム化合物(iii)をnモル(nは上記と同じ)を超える割合で使用することが必要であり、nモルを超え $(n+1)$ モル以下の量で使用するが好ましく、 $(n+1)$ モルの量で使用するがより好ましい。
- [0048] β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応は、反応を円滑に進行させるために有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒としては、炭素アニオンとの反応性がないものであれば特に制限されず、そのうちでも非極性溶媒が好ましく用いられる。好ましい有機溶媒の例としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上使用してもよい。
- [0049] β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)を反応させる際の有機溶媒の使用量は特に限定されず、生成する有機リチウム化合物(i)の溶解性または分散性、その後に添加するモノマーの量やモノマーの種類などの諸条件に応じて適当な量を選択できるが、通常は、 β 置換スチレン誘導体(ii) 1モルに対して1〜100リットル程度であるのが好ましい。
- [0050] 非極性溶媒中で β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)を反応させる際に、両者の反応を促進させ、さらに反応により生成する有機リチウム化合物(i)の溶媒への溶解性を向上させるために、少量の極性化合物を添加してもよい。極性化合物としては、アニオン種と反応する官能基(水酸基、カルボニル基など)を持たず、一

方分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物が好ましく用いられ、例えば、ジエチルエーテル、モノグリム、ジグリム、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上使用してもよい。

[0051] β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) を反応させる際の温度は、反応の所要時間を長引かせない点、副反応を抑制する点から、 -80°C ～ 60°C の範囲内であることが好ましく、 0 ～ 50°C の範囲内であることがさらに好ましい。

[0052] β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) を反応させる際の操作は特に限定されないが、 β 置換スチレン誘導体 (ii) を有機溶媒 (好ましくは非極性炭化水素溶媒) に溶解して溶液を調製し、その溶液を所定温度で攪拌しながら、そこに有機リチウム化合物の有機溶媒溶液 (好ましくは非極性炭化水素溶液) をゆっくり滴下して添加し、添加終了後も反応混合液の攪拌を任意の時間継続し反応を十分に行わせることが好ましい。

β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) の反応は、上記したように、 β 置換スチレン誘導体 (ii) 中の活性水素原子 (ヘテロ原子 A に結合した水素原子) が先ずリチオ化され、その後に不飽和エチレン結合部への有機リチウム化合物 (iii) の付加反応が進行するので、活性水素原子が完全にリチオ化するまでは有機リチウム化合物 (iii) を十分にゆっくり滴下して添加することが好ましい。

β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応の進行度は、ガスクロマトグラフィー (GC)、プロトン核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H-NMR}$) などによって確認することができる。

反応は、通常 0.1 ～ 40 時間の範囲内で行うことが好ましい。

β 置換スチレン誘導体 (ii)、有機リチウム化合物 (iii)、有機溶媒、極性化合物などの反応に使用する化合物は、事前に十分に脱水・乾燥しておくことが好ましい。

また、 β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) の反応は、湿気や酸素を含まない窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下に行うことが好ましい。

[0053] 有機リチウム化合物 (i) を用いるか、または β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応により生成した反応混合物をそのまま用いて、アニオン重合可

能なモノマーのアニオン重合を開始して、末端官能化ポリマーを製造する。

これにより製造される末端官能化ポリマーは、少なくとも1個の末端官能基を有する線状または分枝のポリマーであり、両末端に反応性官能基を有するテレケリックポリマー、ヘテロテレケリックポリマー、末端に官能性アニオン重合開始剤由来の官能基を有する末端官能性ラジアルポリマーなどを含む。

[0054] 末端官能化ポリマーを製造するためのアニオン重合性モノマーの種類は特に制限されず、通常のリビングアニオン重合で用いられているアニオン重合性を有するモノマーのいずれもが使用できる。本発明で使用し得るアニオン重合性モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル化合物; 1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、3, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等の共役ジエン化合物; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸エステル化合物; メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル化合物; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物; 2-ビニルピリジンなどのヘテロ芳香族ビニル化合物; ビニルトリメチルシランなどのビニルシラン化合物; ϵ -カプロラクトンなどのラクトン化合物; ヘキサメチルシクロトリシロキサンなどの含ケイ素ヘテロ環状化合物などを挙げることができる。これらのモノマーは、単独で使用してもよいしまたは2種類以上を併用してもよい。

[0055] アニオン重合性モノマーを2種以上併用して本発明の方法により末端官能化ポリマーを製造する場合は、重合により得られるポリマー(コポリマー)におけるモノマー単位の結合形態は特に制限されず、ブロック状、ランダム状またはテーパー状のいずれであってもよい。例えば、末端に官能基を有する線状または分枝状のブロックコポリマーを製造する場合は、第1のモノマーを、アニオン重合開始剤として働く有機リチウム化合物(i)、または β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応

により得られた反応混合物を重合系に加えて重合を開始し、所定時間重合を行って第1のモノマーを完全に重合させた後、第2のモノマーを添加して重合を行い、必要に応じて更に重合反応を順次繰り返すことによってブロックコポリマーを製造することができる。本発明の方法により得られる末端に官能基を有する線状のブロックコポリマーとしては、例えば、末端に官能基を有するポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロックコポリマー、末端に官能基を有するポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロックコポリマー、末端に官能基を有するポリスチレンーポリイソブレンブロックコポリマー、末端に官能基を有するポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーなどを挙げることができる。

[0056] 末端官能化ポリマーを製造するためのアニオン重合性モノマーの使用量は、製造を目的とする末端官能化ポリマーの分子量などに応じて化学量論的に決めることができる。末端官能化ポリマーの分子量に制限はなく、本発明の方法によって、例えば、数平均分子量が1,000〜500,000の範囲の種々の分子量の末端官能化ポリマーを製造することができる。

[0057] アニオン重合反応は、反応を円滑に進行させるために有機溶媒中で行うことが好ましい。 β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応混合物をそのまま用いてアニオン重合を行う場合は、該反応混合物中に含まれる有機溶媒をそのまま使用することができるが、必要に応じて有機溶媒を追加することができる。また、単離または単離・精製した有機リチウム化合物(i)を重合開始剤として用いて重合を行う場合は、重合開始剤、モノマーなどを有機溶媒中に溶解して重合するのが好ましい。

[0058] 重合時に使用する有機溶媒は、重合により生成するポリマーの成長末端に存在する炭素アニオンとの反応性がないものであれば特に制限されないが、非極性有機溶媒が好ましく用いられ、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上使用してもよい。

[0059] モノマーの重合時に、有機リチウム化合物(i)などの重合開始剤の有機溶媒中への

溶解性を向上させて重合を円滑に進行させるために、モノマーを添加する前に、重合系に少量の極性化合物を添加してもよい。その際の極性化合物としては、 β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応の際に用い得るのと同様の、アニオン種と反応する官能基(水酸基、カルボニル基など)を持たず、一方分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物を用いることができ、具体例としては、ジエチルエーテル、モノグライム、ジグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。

[0060] 重合温度は、通常のリビングアニオン重合で採用されている手法に準じ、反応の所要時間を長引かせない点、副反応を抑制する点から、 -80°C ～ 100°C の範囲内であることが好ましく、工業的には 0 ～ 60°C の範囲内であることがより好ましい。

重合反応時の操作は特に限定されないが、有機リチウム化合物(i)を溶解含有する有機溶媒溶液、または β 置換スチレン誘導体(ii)と有機リチウム化合物(iii)との反応により得られた反応混合物を所定温度で攪拌しながら、そこにアニオン重合性モノマーをゆっくり滴下して添加し、次いで添加終了後も反応混合液の攪拌を任意の時間継続し重合を十分に行うことが好ましい。

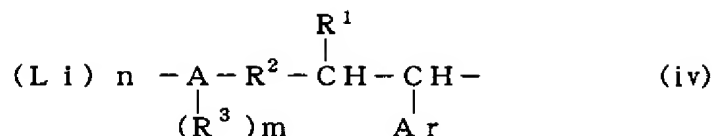
重合反応の進行度は、ガスクロマトグラフィー(GC)、プロトン核磁気共鳴分光法($^1\text{H-NMR}$)などによって確認することができる。

重合時間は通常 0.1 ～ 100 時間の範囲内であることが好ましい。

アニオン重合性モノマー、重合開始剤、有機溶媒、極性化合物などの重合反応に使用する化合物は、事前に十分に脱水・乾燥しておくことが好ましい。また、湿気や酸素を含まない窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。

[0061] 上記したアニオン重合によって、通常、重合の開始末端に下記の一般式(iv)で表される基[以下「基(iv)」ということがある]を有し、一方成長末端が炭素アニオンであるポリマーが生成する。生成したポリマーにメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸などのプロトン性化合物を重合停止剤として添加することにより、成長末端の炭素アニオンが水素へと変換されてポリマーの成長(重合)が停止する。

[0062] [化12]



(式中、A、Ar、R¹、R²およびR³は上記と同じ基であり、mおよびnは上記と同じ数である。)

[0063] 上記したアニオン重合によって生成したポリマーにおいて、重合の開始末端に結合している基(iv)におけるR³が官能基-A-Hの保護基(例えば、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基などのアルキルシリル基、ベンジル基など)または保護基として機能するアルキル基(例えば*t*-ブチル基、イソプロピル基、イソアミル基など)であり、mが1または2である場合(前記した保護基で保護されている官能基がある場合)は、末端官能化ポリマーの製造後に脱保護することで、ポリマーの開始末端に官能基を形成させることができる。その際の脱保護剤としては、例えば、塩酸、スルホン酸、カルボン酸などのプロトン酸性化合物;3フッ化ホウ素、4塩化錫などのルイス酸性化合物;フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化アンモニウム、フッ化カリウムなどのアルカリ性フッ素イオン含有化合物などを用いることができる。これらの中でも、塩酸、スルホン酸などのプロトン酸性化合物が脱保護反応の容易性の点から好ましく用いられる。

[0064] また、上記したアニオン重合によって生成した末端官能化ポリマーにおいて、重合の開始末端に結合している基(iv)において、nが1または2であって末端がリチオ化されている場合は、脱リチオ化することにより、ポリマーの開始末端に官能基を形成することができる。脱リチオ化は、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、酢酸などのプロトン性化合物を用いて水素へと変換することにより行うことができる。

[0065] 上記において、アニオン重合により生成したポリマーにメタノールなどのプロトン性化合物(重合停止剤)を加えてその成長末端の炭素アニオンを水素に変換する代わりに、成長末端を適当な官能性キャッピング剤と反応させると、重合開始末端と成長末端の両方に官能基を有する(ヘテロ)テレケリックポリマーを製造することができる。成

長末端のキャッピング反応は、通常のリビングアニオン重合で採用されている手法に準じて行うことができ、官能性キャッピング剤の種類を選択することによってポリマーの成長末端に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、スルホン基、ハロゲン原子、ビニル基、ビニリデン基などの官能基を導入することができる。

[0066] ポリマーの成長末端に水酸基を導入できる官能性キャッピング剤としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシド化合物；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド等のアルデヒド化合物；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン化合物およびその誘導体や酸素原子を挙げることができる。

[0067] ポリマーの成長末端にカルボキシル基を導入できる官能性キャッピング剤としては、例えば、二酸化炭素を挙げることができる。

ポリマーの成長末端にアミノ基を導入できる官能性キャッピング剤としては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、シクロヘキセンイミンなどのイミン化合物を挙げることができる。

ポリマーの成長末端にメルカプト基を導入できる官能性キャッピング剤としては、例えば、二硫化炭素、エチレンスルフィド、プロピレスルフィド、硫黄原子などを挙げることができる。

ポリマーの成長末端にハロゲン原子を導入できる官能性キャッピング剤としては、例えば塩素原子、臭素原子などを、エポキシ基を導入できるキャッピング剤としては、例えばエピクロルヒドリンなどを、またスルホン基を導入できるキャッピング剤としては、例えば、プロパンスルホンなどを挙げることができる。

[0068] また、上記において、アニオン重合により生成したポリマーにメタノールなどのプロトン性化合物（重合停止剤）を加えてその成長末端の炭素アニオンを水素に変換する代わりに、成長末端を適当な多官能性カップリング剤と反応させると、有機リチウム化合物 (iii) 由来の官能基をすべての末端に有するテレケリックポリマーまたは末端官能性ラジアルポリマーを製造することができる。それにより得られる末端官能性ポリマー

は、多官能性カップリング剤の使用量を調製することにより得られる、片末端官能性ポリマー、テレケリックポリマーおよび／または末端官能性ラジアルポリマーを任意の割合で含む混合物であってもよい。

[0069] その際の多官能性カップリング剤としては、通常のリビングアニオン重合で採用されている手法に準じて適当なものを選択することができ、例えば、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸フェニル、ピバリン酸エチル、 α, α' -ジクロロ-*o*-キシレン、 α, α' -ジクロロ-*m*-キシレン、 α, α' -ジクロロ-*p*-キシレン、ビス(クロロメチル)エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。

[0070] 上記した本発明の方法により得られる末端官能化ポリマーは、末端官能化ポリマーの用途として従来から知られている接着剤、コーティング剤、シーラントなどとして、またはポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などのポリマーを改質するための改質剤などとして使用することができる。

[0071] 本発明の方法により得られる末端官能化ポリマーのうち、特に両末端に官能基を有するテレケリックポリマーは、接着剤(感圧接着剤、接触接着剤、積層接着剤およびアセンブリ接着剤を含む)、シーラント(例えば建築用ウレタンシーラント等)、コーティング剤(例えば、自動車のトップコート剤、金属のエポキシプライマー、ポリエステルコイルコーティング剤、アルキドメンテナンスコーティング剤など)として有効に使用することができ、またフィルム(例えば、耐熱性および耐溶媒性が要求されるもの)、各種熱可塑性樹脂成形品や熱硬化性樹脂成形品(例えば射出成形などによる熱可塑性ポリウレタンローラーまたは反応射出成形熱硬化性樹脂製自動車バンパー、仕切り板等)などの製造に用いることができる。また、本発明の方法により得られる末端官能化ポリマーは、該ポリマーを含む上記用途に適した組成物として用いることができる。

[0072] さらに、本発明の方法で製造された末端官能化ポリマーは、耐衝撃性および／または柔軟性を改善するための改質剤として他のポリマーに配合してもよい。その際の他のポリマーとしては、例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ビニルアルコール系ポリマー、

ビニルエステル系ポリマー、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、分子中に反復エステル結合を有するポリアセトン、ジカルボン酸とグリコールとの縮重合によって形成された構造を有するポリアルキレンテレフタレートを含むポリアルキレンアリルエーテル、ポリエステルを含む縮合ポリマーなどを挙げることができる。

末端官能化ポリマーと他のポリマーとの組成物は、末端官能化ポリマーの製造工程中に他のポリマーを加えることによって調製してもよいし、または末端官能化ポリマーを製造した後に他のポリマーと混合することによって調製してもよい。

実施例

[0073] 以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例などにより何ら限定されない。

以下の例において、有機リチウム化合物 (i) またはそれを含む反応混合物の製造、並びにそれを用いた末端官能化ポリマーの製造工程における反応の進行度、得られた末端官能化ポリマーの数平均分子量と分子量分布、および末端官能化ポリマーにおける官能基の導入率、官能性アニオン重合開始剤および有機リチウム化合物の測定又は同定は、以下の方法で行なった。

[0074] (1) β 置換スチレン誘導体 (ii) と有機リチウム化合物 (iii) との反応の進行度:

ガスクロマトグラフィー (GC) (島津製作所製「GC-14A」) および／またはプロトン核磁気共鳴分光装置 ($^1\text{H-NMR}$) (日本電子データム社製「JNM-LA400」) を用いて測定した。

(2) モノマーの重合反応の進行度: 前記したGCおよび／または $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定した。

(3) 末端官能化ポリマーの数平均分子量および分子量分布:

ピーク分子量が公知のポリスチレン標準で校正したゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (東ソー製「HLC-8020」) を用いて測定した (溶媒: テトラヒドロフラン、温度: 40 °C)。

(4) 末端官能化ポリマーにおける官能基の導入率:

薄層クロマトグラフィー (TLC) (メルク社製「TLCアルミニウムシート シリカゲル60 F254」)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (島津製作所製「LC-10AD」) また

はマトリックス支援レーザー脱離イオン化法質量分析装置(MALDI-TOF-MS)(Applied Biosystems社製「Vorager-DE STR」)を用いて測定した。

(5) 官能性アニオン重合開始剤、および有機リチウム化合物の同定

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、調製した開始剤をサンプリングしNMR測定用ガラス管に採取し、十分に脱水精製した重水素化シクロヘキサン(C_6D_{12} ; 和光純薬株式会社製)に溶解させ、前記した 1H -NMRを用いて測定した。

[0075] 《製造例1》[有機リチウム化合物(ia)及び該化合物を含有する反応混合物の製造]

(1) 乾燥したガラス製反応容器内の気体を窒素ガスで置換した後、反応容器にケイ皮アルコール268mg(2.0ミリモル)を入れ、次に溶媒としてシクロヘキサン19mlおよびヘキサン6mlを入れてケイ皮アルコールを溶解させた。得られた溶液を攪拌しながら反応容器内の温度を $0^{\circ}C$ に冷却した後、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液4.2ml(sec-ブチルリチウムとして4.0ミリモル)をゆっくりと5分間かけて滴下しながら加えた。反応容器内の温度を $0^{\circ}C$ に保ったまま、攪拌しながら反応を更に24時間継続して不均一な赤褐色の分散液[以下、反応混合物(ia)と呼ぶことがある]を得た。

(2) 上記(1)により得られた分散液(反応混合物)の一部を採取し、重水素化シクロヘキサンで希釈して 1H -NMR測定を行ったところ、ケイ皮アルコールに由来するエチレン性不飽和結合のピークは完全に消失し、一方、 $-CH_2-O-Li$ 、 $-CH(Ph)-Li$ および $-CH(sec-Bu)-$ に由来するピークがそれぞれ3.5ppm付近、-0.014ppm付近、および1.9ppm付近の位置に出現しており、ケイ皮アルコールの全量が反応して、上記の一般式(i)においてAが酸素原子、Arがフェニル基、 R^1 がsec-ブチル基、 R^2 がエチレン基、mが0、nが1の有機リチウム化合物(i)[以下「有機リチウム化合物(ia)」、または「官能性アニオン重合開始剤(ia)」という]が生成していることが確認された。

(3) また、上記(2)の測定を終了した分散液(反応混合物)を少量のイソプロパノールで処理して処理後の液について 1H -NMR測定およびGC測定を行ったところ、いずれの測定においてもケイ皮アルコールは認められず、しかも $-CH_2-OH$ 、 $-CH_2(Ph)$ および $-CH(sec-Bu)-$ に由来するピークがそれぞれ4.3ppm付近、2.5pp

m付近および1.9ppm付近の位置に出現しており、かかる点からもケイ皮アルコールのsec-ブチルリチウムとの反応の進行度(反応率)は100%であったことが確認された。

[0076] 《比較測定例1》[sec-ブチルリチウムの¹H-NMR測定]

sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を、重水素化シクロヘキサンで希釈して¹H-NMR測定を行ったところ、-CH-Liに由来するピークが-0.097ppm付近に6重線として出現し、-0.014ppm付近には何らピークは観測されなかった。

[0077] 《製造例2》[有機リチウム化合物(ia)およびsec-ブチルリチウムを含有する反応混合物の製造]

(1) 製造例1の(1)において、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液の使用量を6.3ml(sec-ブチルリチウムとして6.0ミリモル)に変えた以外は製造例1の(1)と同様にして反応を行って不均一な赤褐色の分散液(反応混合物)を得た。

(2) 上記(1)により得られた分散液(反応混合物)の一部を採取し、重水素化シクロヘキサンで希釈して¹H-NMR測定を行ったところ、ケイ皮アルコールに由来するエチレン性不飽和結合のピークは消失しており、一方、-CH₂-O-Li、-CH(Phe)-Li および-CH(sec-Bu)-に由来するピークがそれぞれ3.5ppm付近、-0.014ppm付近および1.9ppm付近の位置に出現しており、ケイ皮アルコールの全量が反応して、上記の一般式(i)においてAが酸素原子、Arがフェニル基、R¹がsec-ブチル基、R²がエチレン基、mが0、nが1の有機リチウム化合物(i)〔「有機リチウム化合物(ia)」、または「官能性アニオン重合開始剤(ia)」ということがある〕が生成していることが確認された。さらにNMRスペクトルからは、-0.097ppm付近にもピークが観測され、この反応混合物液中には未反応のsec-ブチルリチウムが含まれることが確認された。

(3) また、上記(2)の測定を終了した分散液(反応混合物)を少量のイソプロパノールで処理して処理後の液について¹H-NMR測定およびGC測定を行ったところ、いずれの測定においてもケイ皮アルコールは認められず、しかも-CH₂-O-H、-CH₂(Phe) および-CH(sec-Bu)-に由来するピークがそれぞれ4.3ppm付近、2.5ppm付近および1.9ppm付近の位置に出現しており、かかる点からもケイ皮アルコール

のsec-ブチルリチウムとの反応の進行度(反応率)は100%であったことが確認された。

[0078] 《製造例3》[有機リチウム化合物(ib)を含有する反応混合物の製造]

(1) 乾燥したガラス製反応容器内の気体を窒素ガスで置換した後、反応容器にN, N-ジエチルケイ皮アミン380mg(2.0ミリモル)を入れ、次に溶媒としてシクロヘキサン19mlおよびヘキサン6mlを入れてN, N-ジエチルケイ皮アミンを溶解させた。得られた溶液を攪拌しながら系内の温度を0℃に冷却した後、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液2.1ml(sec-ブチルリチウムとして2.0ミリモル)をゆっくりと5分間かけて滴下しながら加えた。系内の温度を0℃に保ったまま、攪拌しながら、24時間反応を継続して、均一なオレンジ色の溶液[以下、反応混合物(ib)と呼ぶことがある]を得た。

(2) 上記(1)により得られた溶液(反応混合物)の一部を採取し、重水素化シクロヘキサンで希釈して¹H-NMR測定を行ったところ、N, N-ジエチルケイ皮アミンに由来するエチレン性不飽和結合のピークは消失しており、一方、-CH(Phe)-Liおよび-CH(sec-Bu)-に由来するピークがそれぞれ0.014ppmおよび1.9ppmの位置に出現しており、N, N-ジエチルケイ皮アミンの全量が反応して、上記の一般式(i)においてAが窒素原子、Arがフェニル基、R¹がsec-ブチル基、R²がエチレン基、R³がエチル基、mが2、nが0の有機リチウム化合物(i)[以下「有機リチウム化合物(ib)」]、または「官能性アニオン重合開始剤(ib)」という]が生成していることが確認された。

(3) また、上記(2)の測定を終了した溶液(反応混合物)を少量のイソプロパノール処理して処理後の液について¹H-NMR測定およびGC測定を行ったところ、いずれの測定においてもN, N-ジエチルケイ皮アミンは認められず、しかも-CH₂(Phe)および-CH(sec-Bu)-に由来するピークがそれぞれ2.5ppm付近および1.9ppm付近の位置に出現しており、かかる点からもN, N-ジエチルケイ皮アミンのsec-ブチルリチウムとの反応の進行度(反応率)は100%であったことが確認された。

[0079] 《製造例4》[有機リチウム化合物(ib)を含有する反応混合物の製造]

(1) 乾燥したガラス製反応容器内の気体を窒素ガスで置換した後、反応容器にN,

N-ジエチルケイ皮アミン380mg(2.0ミリモル)を入れ、次に溶媒としてシクロヘキサン19mlおよびヘキサン6mlを入れてN, N-ジエチルケイ皮アミンを溶解させた。得られた溶液を攪拌しながら系内の温度を0°Cに冷却した後、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液1.0ml(sec-ブチルリチウムとして1.0ミリモル)をゆっくりと5分間かけて滴下しながら加えた。系内の温度を0°Cに保ったまま、攪拌しながら6時間反応を継続して、均一なオレンジ色の溶液(反応混合物)を得た。

(2) 上記(1)により得られた溶液(反応混合物)の一部を採取し、重水素化シクロヘキサンで希釈して¹H-NMR測定を行ったところ、N, N-ジエチルケイ皮アミン中のエチレン性不飽和結合の割合から、N, N-ジエチルケイ皮アミンのエチレン性不飽和結合の47%が反応していることが確認された。また、-CH(Ph)-Liおよび-CH(sec-Bu)-に由来するピークがそれぞれ-0.014ppmおよび1.9ppmの位置に出現しており、その結果、有機リチウム化合物(ib)および未反応のN, N-ジエチルケイ皮アミンを含有する反応混合物が得られた。

[0080] 《比較製造例1》[ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムの反応混合物]

(1) 製造例1の(1)において、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液の使用量を2.1ml(sec-ブチルリチウムとして2.0ミリモル)に変えた以外は製造例1の(1)と同様にして反応を行って、不均一な白色の溶液(反応混合物)を得た。

(2) 上記(1)により得られた溶液(反応混合物)の1mlを採取し、重水素化シクロヘキサンで希釈して¹H-NMR測定を行ったところ、ケイ皮アルコールに由来するエチレン性不飽和結合のピークは反応前と同じままで存在していて消失(低減)しておらず、一方、-CH₂-O-Liに由来するピークが3.5ppmの位置に出現していたが、-0.014ppm付近には何らピークは存在していなかった。この結果から、ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応では、アルコール性水酸基側でsec-ブチルリチウムとの反応が先ず生じ、その反応後に余剰のsec-ブチルリチウムが残っている場合には次にケイ皮アルコールのエチレン性不飽和結合に残余のsec-ブチルリチウムの付加反応が生ずることが確認された。

[0081] 《実施例1》[末端に水酸基を有するポリスチレンの製造]

(1) 製造例1の(1)と同じ操作を行って製造した反応混合物[有機リチウム化合物(i

a)を含有する反応混合物] (約28ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。反応容器内の液は不均一な赤褐色な状態から徐々に均一な赤褐色溶液へと変化した。若干の沈殿が生成した。40℃で2時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は26,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ia)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ia)の重合開始剤効率は20%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端水酸基数をHPLCにて求めたところ、1分子当り1.0個であった。

[0082] 《実施例2》[末端に水酸基を有するポリスチレンの製造]

(1) 実施例1の(1)において、スチレンモノマーを加える際の当初の温度を0℃として0℃で10分間アニオン重合した後系を40℃に昇温したこと以外は実施例1の(1)と同様にしてアニオン重合を行い、以下実施例1の(1)と同様にして重合反応を停止させた。この重合時に、反応容器内の液は不均一な赤褐色な状態から徐々に沈殿のない均一な赤褐色溶液へと変化した。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収して乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は13,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.29であった。ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ia)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム

化合物 (ia) の重合開始剤効率は41%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端水酸基数をHPLCおよびMALDI-TOF-MSにより求めたところ、1分子当り0.95個であった。

[0083] 《実施例3》[両末端に水酸基を有するテレケリックポリスチレンの製造]

(1) 実施例1の(1)において、メタノールで反応を停止する前にプロピレンオキシサイド1mlを加えた以外は、実施例1の(1)および(2)と同じ操作を行ってポリスチレンを製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリスチレンについてGPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は26,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ia)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ia)の重合開始剤効率は20%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端水酸基数をHPLCにより求めたところ、1分子当り1.95個であり、両末端に水酸基を有することが確認された。

[0084] 《実施例4》[末端に水酸基を有するポリイソプレンの製造]

(1) 製造例1の(1)と同じ操作を行って製造した有機リチウム化合物(ia)を含有する反応混合物(約28ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、イソプレンモノマー10ml(100ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。系内は不均一な赤褐色な状態から徐々に均一な薄黄色へと変化し、若干の沈殿が生成した。40℃で3時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のイソプレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリイソプレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、¹H-NMR測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は26,000であり、GPC測定から求めた分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ia)1分子当りにつきポリイソプレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ia)の重合開始剤効率は13%であった。

また、生成したポリイソプレンにおける末端水酸基数をHPLCにて求めたところ、1分子当り0.95個であった。

[0085] 《実施例5》[末端に水酸基を有するポリスチレンの製造]

(1) 製造例2の(1)と同じ操作を行って製造した有機リチウム化合物(ia)を含有する反応混合物(約30ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。系内は不均一な白褐色な状態から徐々に均一な赤褐色溶液へと変化し、若干の沈殿が生成した。40℃で1時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は7,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。ケイ皮アルコールとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ia)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ia)の重合開始剤効率70%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端水酸基数をHPLCにて求めたところ、1分子当り0.4個であった。

[0086] 《実施例6》[末端に3級アミノ基を有するポリスチレンの製造]

(1) 製造例3の(1)と同じ操作を行って製造した有機リチウム化合物(ib)を含有する反応混合物(約30ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。系内はオレンジ色溶液から徐々に赤色溶液へと変化した。40℃で更に2時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、

ろ、数平均分子量(Mn)は15,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.52であった。N,N-ジエチルケイ皮アミンとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ib)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ib)の重合開始剤効率率は34%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端3級アミノ基数をHPLCにて求めたところ、1分子当り0.8個であった。

[0087] 《実施例7》[末端に3級アミノ基を有するポリスチレンの製造]

(1) 製造例4の(1)と同じ操作を行って製造した有機リチウム化合物(ib)を含有する反応混合物(約29ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。系内はオレンジ色溶液から徐々に赤色溶液へと変化した。40℃で更に2時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は13,400であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.65であった。N,N-ジエチルケイ皮アミンとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ib)1分子当りにつきポリスチレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ib)の重合開始剤効率率は78%であった。

また、生成したポリスチレンにおける末端3級アミノ基数をHPLCにて求めたところ、1分子当り1.0個であった。

[0088] 《実施例8》[末端に3級アミノ基を有するブロックコポリマーの製造]

(1) 実施例7の(1)において、メタノールを加えて重合を停止させる前にイソブレンモノマー10.0ml(100ミリモル)を加えて40℃でさらに2時間反応させ、次いでメタノール1mlを加えて重合を停止したこと以外は、実施例7と同様にして末端に3級アミノ基を有するポリスチレンおよびポリイソブレンから成るブロックコポリマーを製造した。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレン

モノマーおよびイソプレンモノマーは検出されず、モノマー転化率はそれぞれ100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンーポリイソプレンブロックコポリマーを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は27,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.30であった。ポリマーの数平均分子量(Mn)が、実施例6で得られたポリマーよりも高いことから、この実施例8で得られたポリマーがブロックコポリマーであることが確認された。

生成したブロックコポリマーにおける末端3級アミノ基数をHPLCにて求めたところ、1分子当たり1.0個であった。

[0089] 《実施例9》[末端に3級アミノ基と水酸基を有するヘテロテレケリックポリスチレンの製造]

(1) 実施例7の(1)において、反応混合物にメタノールを加えて重合を停止させる代わりに、プロピレンオキシド1mlを加え、それ以外は実施例7の(1)と同様にして末端に3級アミノ基および水酸基を有するポリスチレンを製造した。

反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、スチレンモノマーの転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は13,400であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.65であった。

生成したポリスチレンにおける末端3級アミノ基数および水酸基をHPLCおよびTLCにて求めたところ、1分子当りの末端3級アミノ基および水酸基はいずれでも0.95個であった。

[0090] 《実施例10》[末端に3級アミノ基を有するポリイソプレンの製造]

(1) 製造例4の(1)と同じ操作を行って製造した有機リチウム化合物(ib)を含有する反応混合物(約29ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、イソプレンモノマー30.0ml(300ミリモル)を加えてアニオン重合を行った。系内はオレンジ色

溶液のままであった。40℃で更に2時間重合反応を継続した後、反応後の液にメタノール1mlを加えて重合を停止させた。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のイソプレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリイソプレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、¹H-NMR測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は29,000であり、GPC測定から求めた分子量分布(Mw/Mn)は1.14であった。N,N-ジエチルケイ皮アミンとsec-ブチルリチウムとの反応により生成した有機リチウム化合物(ib)1分子当りにつきポリイソプレン1分子が生成すると仮定すると、有機リチウム化合物(ib)の重合開始剤効率は70%であった。

また、生成したポリイソプレンにおける末端3級アミノ基数をHPLCおよびTLCにて求めたところ、1分子当り1.0個であった。

[0091] 《比較例1》

(1) 比較製造例1の(1)と同じ操作を行って得られた反応混合物(約26ml)を収容した反応容器内の温度を40℃にした後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えて同温度に2時間保った後、それにメタノール1mlを加えた。それにより得られた液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、スチレンモノマーのほぼ全量が未反応のまま残っており、重合転化率は0%であった。そのため、得られた液を過剰量のメタノール中に投入してもポリマーを析出しなかった。

(2) 上記の比較製造例1およびこの比較例1の結果から、ケイ皮アルコールなどのβ置換スチレン誘導体(ii)とsec-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物(iii)とを反応させて有機リチウム化合物(i)を形成させる[有機リチウム化合物(i)を含有する反応混合物を製造する]ためには、β置換スチレン誘導体(ii)1モルに対して、有機リチウム化合物(iii)を、nモルを超える量[nは上記の一般式(iii)においてヘテロ原子Aに結合している水素原子の数n]で使用する必要があることがわかる。

[0092] 《比較例2》

(1) 乾燥したガラス製反応容器内の気体を窒素ガスで置換した後、反応容器にケイ

皮アルコール268mg(2.0ミリモル)を入れ、次に溶媒としてシクロヘキサン19mlおよびヘキサン6mlを入れてケイ皮アルコールを溶解させた。得られた溶液を攪拌しながら系内の温度を0℃に冷却した後、スチレンモノマー11.5ml(100ミリモル)を加えた。次いでsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液4.2ml(sec-ブチルリチウムとして4.0ミリモル)をゆっくりと5分間かけて滴下しながら加え、系内の温度を0℃に保ったまま攪拌下に1時間反応させた後、40℃に加熱して更に攪拌下に2時間反応させ、続いてメタノール1mlを加えて重合を停止させた。上記でsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を加えた時点で、系内は赤褐色溶液に変化した。反応後の液についてGCおよび¹H-NMRで分析を行ったところ、未反応のスチレンモノマーは検出されず、モノマー転化率は100%であった。

(2) 上記(1)で得られた反応後の液を過剰量のメタノール中に投入して重合により生成したポリスチレンを析出させ、それを回収し乾燥した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)は7,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。生成したポリスチレンにおける末端水酸基数をHPLCにて求めたところ、1分子当たり0個であり、末端水酸基を有していなかった。

(3) この比較例2の結果から、ケイ皮アルコールなどのβ置換スチレン誘導体(ii)とsec-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物(iii)とは反応系に不飽和モノマーが存在すると円滑に反応しないこと、それに伴って有機リチウム化合物(i)が形成されないために、末端官能化ポリマーが製造されないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明の方法により、末端官能化ポリマーが簡単に、円滑に且つ経済的に製造することができ、産業上の実用価値が高い。

本発明の方法により得られる末端官能化ポリマーは、例えば、接着剤(感圧接着剤、接触接着剤、積層接着剤およびアセンブリ接着剤を含む)、シーラント(例えば建築用ウレタンシーラント等)、コーティング剤(例えば、自動車のトップコート剤、金属のエポキシプライマー、ポリエステルコイルコーティング剤、アルキドメンテナンスコーティング剤など)、フィルム(例えば、耐熱性および耐溶媒性が要求されるもの)、各種熱可塑性樹脂成形品や熱硬化性樹脂成形品(例えば射出成形などによる熱可塑性ポ

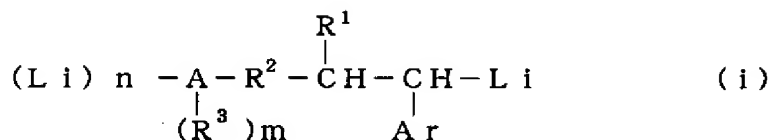
リウレタンローラーまたは反応射出成形熱硬化性樹脂自動車バンパー、仕切り板等)などの製造に、また他のポリマーの耐衝撃性や柔軟性を改善するための改質剤として有効に使用することができる。

また、本発明の官能性アニオン重合開始剤は、そのような末端官能化ポリマーの製造に有効に用いることができる。

請求の範囲

- [1] アニオン重合可能なモノマーを、下記の一般式(i)；

[化13]

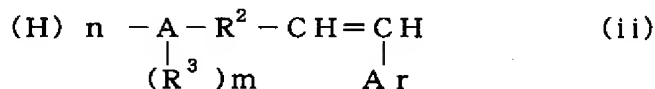


[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R¹は炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表される有機リチウム化合物を重合開始剤として用いてアニオン重合することを特徴とする、末端官能化ポリマーの製造方法。

- [2] 下記の一般式(ii)；

[化14]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの

合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体と、下記の一般式 (iii) ;

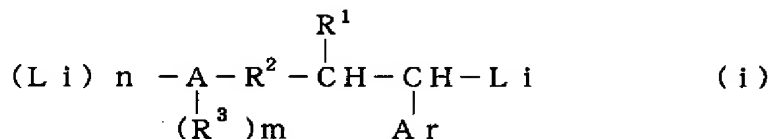


(式中、 R^1 は炭素数1〜10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、上記の一般式 (ii) で表される β 置換スチレン誘導体1モル当たりにつき、上記の一般式 (iii) で表される有機リチウム化合物を、 n モルを超える量[但し n は上記の一般式 (ii) における n と同じ数を示す]で反応させた後、得られた反応混合物の存在下に、アニオン重合可能なモノマーをアニオン重合することの特徴とする、末端官能化ポリマーの製造方法。

- [3] 上記の一般式 (ii) で表される β 置換スチレン誘導体1モル当たりにつき、上記の一般式 (iii) で表される有機リチウム化合物を、 n モルを超え $(n+1)$ モル以下の量[但し n は上記の一般式 (ii) における n と同じ数を示す]で反応させた後、得られた反応混合物の存在下に、アニオン重合可能なモノマーをアニオン重合する請求項2に記載の製造方法。
- [4] 生成した末端官能化ポリマーの成長末端をアルキレンオキシド化合物、カルボニル化合物、イミン化合物、メルカプト化合物およびエピクロルヒドリンから選ばれる少なくとも1種の官能性キャッピング剤と反応させる工程を更に含む請求項1〜3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [5] 生成した末端官能化ポリマーに多官能性カップリング剤を反応させる工程を更に含む請求項1〜3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [6] 下記の一般式 (i) ;

[化15]



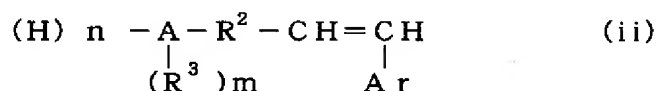
[式中、 A は酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびリン原子から選ばれるヘテロ原子であり、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^1 は炭素数1〜10のアルキル基

、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基または官能基
 $-A-H$ (A は前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子 A が酸素原
 子または硫黄原子のときに m および n はそれぞれ0または1であって且つ m と n の合計
 が1であり、ヘテロ原子 A が窒素原子またはリン原子のときに m および n はそれぞれ0、
 1または2であって且つ m と n の合計が2である。]

で表される官能性アニオン重合開始剤。

[7] 下記の一般式(ii)；

[化16]



[式中、 A は酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびリン原子から選ばれるヘテロ原子
 であり、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン
 基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基または官能基 $-A-H$ (A は前記したヘテロ原子
)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子 A が酸素原子または硫黄原子のときに m およ
 び n はそれぞれ0または1であって且つ m と n の合計が1であり、ヘテロ原子 A が窒素
 原子またはリン原子のときに m および n はそれぞれ0、1または2であって且つ m と n の
 合計が2である。]

で表される β 置換スチレン誘導体1モルに対して、下記の一般式(iii)；

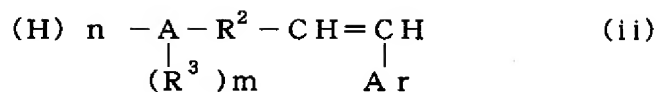


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、 n モルを超える量[但し n は上記の一般式(ii)にお
 ける n と同じ数を示す]で反応させることを特徴とする官能性アニオン重合開始剤の
 製造方法。

[8] 下記の一般式(ii)；

[化17]



[式中、Aは酸素原子、窒素原子、硫黄原子および燐原子から選ばれるヘテロ原子であり、Arは置換基を有していてもよいアリール基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は炭素数1～10のアルキル基または官能基-A-H(Aは前記したヘテロ原子)の保護基をそれぞれ示し、ヘテロ原子Aが酸素原子または硫黄原子のときにmおよびnはそれぞれ0または1であって且つmとnの合計が1であり、ヘテロ原子Aが窒素原子または燐原子のときにmおよびnはそれぞれ0、1または2であって且つmとnの合計が2である。]

で表されるβ置換スチレン誘導体1モルに対して、下記の一般式(iii)；



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

で表される有機リチウム化合物を、nモルを超え(n+1)モル以下の量[但しnは上記の一般式(ii)におけるnと同じ数を示す]で反応させることを特徴とする官能性アニオン重合開始剤の製造方法。

- [9] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られる末端官能化ポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F4/48, C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F4/00-4/58, C08F4/72-4/82Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DE 3710468 A1 (BASF AG), 13 October, 1988 (13.10.88), Full text (Family: none)	1-3, 6-9 4, 5
Y	JP 58-194910 A (National Research Development Corp.), 14 November, 1983 (14.11.83), Page 4, lower right column, line 17 to page 5, upper right column, line 8 & US 4518753 A	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-132607 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 25 May, 1989 (25.05.89), Page 5, upper right column, lines 9 to 18; page 6, upper left column, lines 8 to 17; page 6, lower left column, line 1 to page 7, upper left column, line 1 & US 4935471 A & EP 316255 A2	5
A	JP 7-196713 A (Bridgestone Corp.), 01 August, 1995 (01.08.95), Full text & US 5491230 A	1-9
A	JP 8-48707 A (Bridgestone Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Full text & EP 693505 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F 4/48, C08F 8/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F 4/00- 4/58, C08F 4/72- 4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	DE 3710468 A1 (BASF AG) 1988. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9 4, 5
Y	JP 58-194910 A (ナショナル・リサーチ・デベロップメント・コーポレーション) 1983. 11. 14, 第4頁右下欄第17行-第5頁右上欄第8行 & US 4518753 A	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2005

国際調査報告の発送日

05. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

3556

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-132607 A (ザ・グツドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 1989. 05. 25, 第5頁右上欄第9行-第18行, 第6頁左上欄第8行-第17行, 第6頁左下欄第1行-第7頁左上欄第1行 & US 4935471 A. & EP 316255 A2	5
A	JP 7-196713 A (株式会社ブリヂストン) 1995. 08. 01, 全文 & US 5491230 A	1-9
A	JP 8-48707 A (株式会社ブリヂストン) 1996. 02. 20, 全文 & EP 693505 A1	1-9